



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 685 589 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 95107500.1

51 Int. Cl. 8: D06L 1/22

22 Anmeldetag: 17.05.95

Ein Antrag gemäss Regel 88 EPÜ auf Berichtigung der Beschreibung liegt vor. Über diesen Antrag wird im Laufe des Verfahrens vor der Prüfungsabteilung eine Entscheidung getroffen werden (Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-V, 3.).

30 Priorität: 30.05.94 DE 4418833

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 06.12.95 Patentblatt 95/49

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI PT

71 Anmelder: BAYER AG

D-51368 Leverkusen (DE)

72 Erfinder: Grütze, Joachim, Dr.
Eschanweg 25

D-51519 Odenthal (DE)

Erfinder: Riegels, Martin, Dr.

An den Zweleichen 19b

D-42799 Leichlingen (DE)

Erfinder: Schulz, Rolf

Steinwiesenweg 10

D-65817 Eppstein (DE)

54 Verfahren zur Vorbehandlung natürlicher Fasern.

57 Die Erfindung betrifft neue Li⁺-haltige Bleichereihilfsmittel und Vorbehandlungsmittel für die Bleiche und Vorbehandlung von Baumwolle, Cellulose, Regeneratcellulose und deren Mischungen untereinander und mit Synthesefasern, die das Ziel haben, der Ware nach dem Bleich- oder Vorbehandlungsvorgang einen weichen Warengriff zu geben, die vorbehandlungsbedingte Faserschädigung zu verringern, die nachfolgende Netzbarkeit und die Anfärbbarkeit mit Direkt-, Reaktiv-, Kopen-, Naphthol- und Schwefelfarbstoffen zu verbessern.

EP 0 685 589 A2

Rank Xerox (UK) Business Services
(3.10/3.09/3.3.4)

BEST AVAILABLE COPY

EP 0 685 589 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbehandlung natürlicher Fasern pflanzlichen oder tierischen Ursprungs mit einer Vorbehandlungsflotte, die gegebenenfalls neben anderen Textilhilfsmitteln anionische Netz- bzw. Dispergiermittel enthält, deren Gegenkationen zu 5 - 100 Äquivalent-% aller Kationen Lithium darstellen.

5 Pflanzliche und animalische Textil-Materialien werden zu ihrer Naßveredelung einer Reihe von Behandlungsschritten unterworfen. Hierzu zählen die Vorbehandlung, das Färben oder Bedrucken, soweit die Textilien nicht als Weißware eingesetzt werden sollen. In einem anschließenden Veredelungsprozeß ist die Nachbehandlung oder Ausrüstung zu nennen. Zur Vorbehandlung zählen das Waschen, das Abkochen, Beuchen und das Bleichen des nativen Rohmaterials. Notwendig ist diese Bleiche oder Vorbehandlung
10 einerseits, um natürliche, farbige Baumwollbestandteile zu entfernen und somit durch deren Entfernung den Weißgrad des textilen Folgeproduktes zu erhöhen. Andererseits stören diese natürlichen Baumwollbestandteile beim Färben brillanter Nuancen, so daß eine gleichmäßige Aufhellung des zu färbenden Untergrundes notwendig ist, um den gewünschten Farbton nach der Färbung zu erzielen.

Zusätzlich wird durch den Bleichvorgang eine intensive Reinigung des Rohmaterials erreicht, und durch
16 die Vorbehandlung werden wachstumsbedingte, morphologische und endogene Materialunterschiede der nativen Cellulose ausgeglichen, was einerseits zu höherem Farbstoffaufbauvermögen, andererseits zu gleichmäßigeren Warenbildern führt und zu besseren Warenlaufeigenschaften bei nachgeschalteten Naßveredelungsprozessen führt.

Bei der bisher durchgeführten Vorbehandlung, beispielsweise durch Bleichen, werden bereits hohe
20 Weißgrade erzielt. Hierbei wird aber häufig neben der gewünschten Bleiche bereits ein teilweiser Abbau der natürlichen Faser beobachtet, was sich in einer verminderten Materialfestigkeit äußert. Es wurden daher Möglichkeiten gesucht, im Vorbehandlungsverfahren die bisherige Wasch- bzw. Bleichwirkung zu erhalten oder zu verbessern, dabei einen Angriff auf die Fasern zu vermindern, die Verbesserung des Warengrißs zu erreichen und die Morphologie der Fasern für eine nachfolgende Anfärbung mit Sulfogrupehaltigen
26 Direkt- oder Reaktivfarbstoffen weiter zu vergleichmäßigen. Es wurde gefunden, daß dies möglich ist, wenn man zur Vorbehandlung Flotten einsetzt, die anionische Netz- bzw. Dispergiermittel enthalten, deren Kationen mindestens teilweise Lithium darstellen.

Bisher ist es lediglich bekannt, Färbungen in Gegenwart von Li-Kationen vorzunehmen. So beschreibt EP 511 571 den Zusatz wasserlöslicher Li-Verbindungen, insbesondere LiHCO_3 , zur wäßrigen Farbstoffzubereitung. JP 72/43 155 beschreibt die Färbung von Fasern und Kunststoffen mit kationischen Farbstoffen
30 in Gegenwart grenzflächenaktiver Verbindungen, die Li-Salze sein können.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbehandlung natürlicher Fasern pflanzlichen oder tierischen Ursprungs oder deren Gemischen mit synthetischen Fasern mit einer Vorbehandlungsflotte, die anionische Netz- bzw. Dispergiermittel enthält, wobei weiterhin Bleichmittel und/oder Bleichstabilisatoren und/oder
35 Tenside und/oder nicht-ionische Komponenten für die Textilbehandlung anwesend oder abwesend sind, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Kationen der anionischen Netz- bzw. Dispergiermittel zu 5 - 100 Äquivalent-% Lithium und zu 95 - 0 Äquivalent-% eines oder mehrere aus der Gruppe von Na^+ , K^+ , Ammonium, Ca^{++} und Mg^{++} darstellen.

Erfindungsgemäß vorzubehandelnde natürliche Fasern pflanzlichen oder tierischen Ursprungs sind
40 beispielsweise Baumwolle, Regeneratcellulose, Leinen, Jute, Sisal, Wolle, Seide, deren Gemische untereinander oder deren Gemische mit synthetischen Fasern, wie Polyamid, Polyester oder Polyacrylnitril. In solchen Gemischen liegt die natürliche Faser in einer Menge von 10 - 95 Gew.-% vor. In bevorzugter Weise sind die natürlichen Fasern pflanzlichen Ursprungs, besonders bevorzugt Baumwolle und Leinen sowie deren Gemische mit den erwähnten synthetischen Fasern.

45 Als Formen der Vorbehandlung seien beispielsweise das Waschen, das Abkochen, Beuchen und das Bleichen, in bevorzugter Weise das Abkochen und das Bleichen, in besonders bevorzugter Weise das Bleichen genannt.

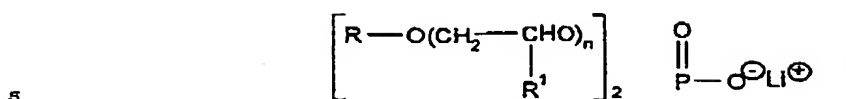
Erfindungsgemäß enthalten die Vorbehandlungsflotten anionische Netzmittel (I), anionische Dispergiermittel (II) oder Gemische beider, die als Gegenkation zu mindestens 5 Äquivalent-% Lithium enthalten.
50 Solche anionische Netz- bzw. Dispergiermittel sind in bevorzugter Weise Phosphate, Sulfate, Sulfonate, Carboxylate oder ein Gemisch mehrerer von ihnen.

Beispiele für (I) sind:

1. Dialkyl- bzw. Diarylphosphate der allgemeinen Formel:

55

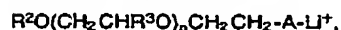
EP 0 685 589 A2



5 worin

- 10 R für C₄-C₂₀ oder Aryl steht,
 R¹ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl steht und
 n für eine Zahl von 0 bis 8 steht.

2. Fettalkoholsulfonate bzw. Sulfate der folgenden Formel:

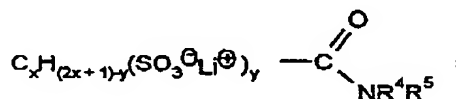


15

worin

- R² für C₁₂-C₂₂-Alkyl, C₁₂-C₂₂-Alkenyl oder C₁₂-C₂₂-Cycloalkyl steht,
 R³ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl steht,
 n für eine Zahl von 12 bis 60 steht, und
 20 A für eine anionische Gruppe, insbesondere SO₄⁻ oder SO₃⁻, steht.
 3. Sulfonlierte Ricinusöle (Türkschrotöle) in Form von Lithiumsalzen.
 4. Li-alkylarylsulfonate mit insgesamt 12 - 24 C-Atomen, wie z.B. die Dodecylbenzolsulfonsäure als Lithiumsalze.
 5. Sulfonlierte Säureamide aus höhermolekularen ungesättigten Fettsäuren der allgemeinen Formel

25

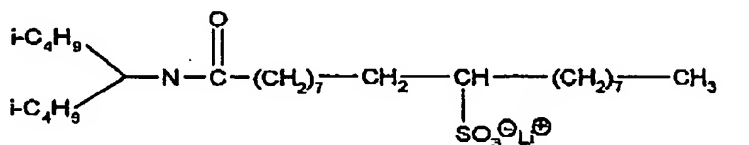


30

wobei

- R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für C₁-C₆-Alkyl stehen
 35 x eine ganze Zahl von 12 - 18 und
 y eine ganze Zahl von 1 - 3 bedeuten,
 z.B. das Sulfatierungsprodukt des Ölsäurediisobutylamids:

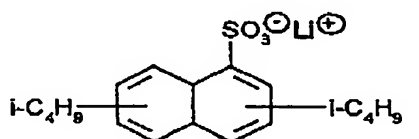
40



45

6. Alkylierte Naphthalinsulfonsäuren als Lithiumsalze, z.B.:

50

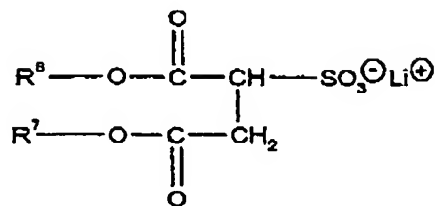


55

(statt i-C₄H₉ auch anderes C₁-C₄-Alkyl möglich).

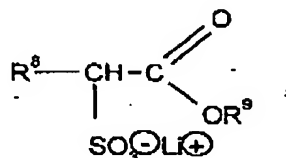
7. Sulfobornsteinsäureester mit der allgemeinen Formel

EP 0 685 589 A2



worin

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für C_6 - C_{22} -Alkyl oder C_6 - C_{22} -Alkenyl stehen.
 8. α -Sulfo-Fettsäureester

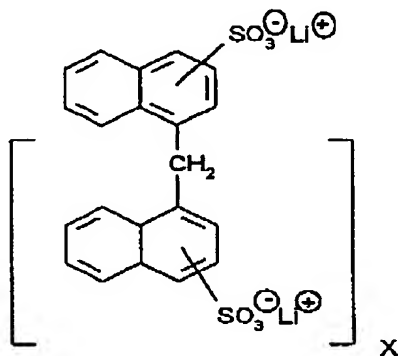


worin

R^8 und R^9 unabhängig voneinander für C_6 - C_{18} stehen.

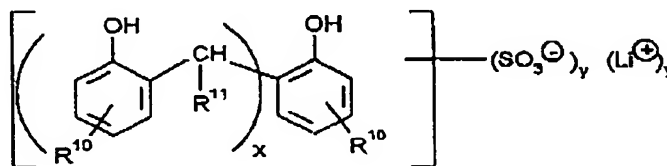
Beispiele für (II) sind:

1. Sulfonierte aromatische Kondensationsprodukte, beispielsweise aus Naphthalin, Formaldehyd und Schwefelsäure als Lithiumsalze, insbesondere der Formel



worin x eine Zahl von 1 - 3 darstellt.

2. Verbindungen der Formel



EP 0 685 589 A2

worin

R^{10} unabhängig vom jeweiligen Auftreten für C_4 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, Phenyl, Cyclohexyl oder C_2 - C_6 -Hydroxyalkoxy steht,

R^{11} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,

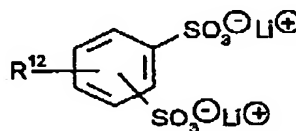
5 x für eine Zahl von 1 bis 10 steht und

y unabhängig voneinander für Zahlen von 1 bis $x + 1$ steht.

3. Polykondensate aus

a) verschiedenen Alkylsulfonsäuren mit Halogenarylsulfonsäuren, wobei die Hauptkomponente folgender Formel entspricht:

10



15

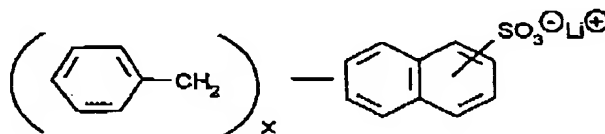
worin

20

R^{12} für C_6 - C_{22} -Alkyl oder C_6 - C_{22} -Alkenyl steht.

b) reaktionsfähigen Alkylarylverbindungen mit aromatischen Sulfonsäuren, wie z.B. Benzylchlorid mit Naphthalinsulfonsäure, wobei die Hauptkomponente folgender Formel entspricht:

25



30

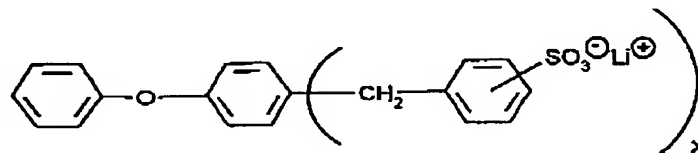
worin

x für 1 - 3 steht.

35

c) Diphenyletherderivate u.ä. mit Arylsulfonaten und Formaldehyd, wobei die Hauptkomponente folgender Formel entspricht:

40



45

worin

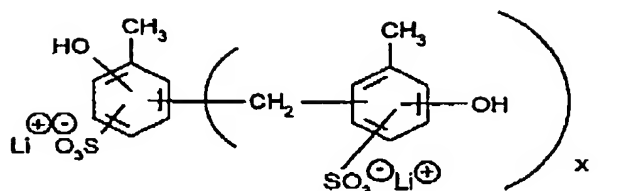
x für 1 - 3 steht.

50

d) Kresolsulfonsäuren mit Formaldehyd, wobei die Hauptkomponente folgender Formel entspricht:

55

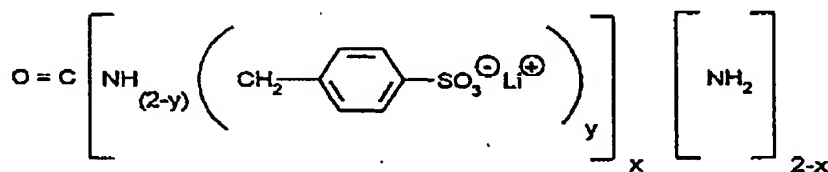
EP 0 685 589 A2



worin für

x 1 - 3 steht.

e) Harnstoff-Formaldehyd mit Phenolsulfonsäure, wobei die Hauptkomponente folgender Formel entspricht:

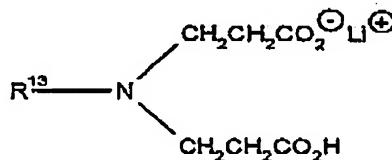


worin

x = 1 oder 2 und

y = 1 oder 2 sein können.

4. Verbindungen der Formel



worin

R¹³ für C₆-C₂₂ steht.

Die anionischen Netz- bzw. Dispergiemittel (I) bzw. (II) sind bekannte Verbindungen, die auf bekannte Weise hergestellt werden können. Erfindungsgemäß erfolgt nun ihre Neutralisation mindestens teilweise mit LiOH, Li₂CO₃, LiHCO₃ oder anderen Li-Salzen schwacher Säuren. Liegen herstellungsbedingt die Na-, K- oder Ammonium-Salze vor, wird die freie Säure von (I) bzw. (II) mit Hilfe eines sauren Ionenaustauschers erhalten und anschließend mit einer der oben genannten Li-Verbindungen neutralisiert. Ebenso wie mehrere der genannten Netzmittel (I) als Gemisch in einer Vorbehandlungsflotte für das erfindungsgemäße Verfahren vorliegen können oder mehrere Dispergiemittel (II) vorliegen können, können auch Gemische von Stoffen aus der Gruppe (I) mit Stoffen der Gruppe (II) vorliegen. Ebenso ist es möglich, daß neben dem Li-Kation auch andere Kationen von Na, K-, Ammonium, Ca oder Mg neben Li vorliegen können. Erfindungsgemäß liegen 5 - 100 Äquivalent-% Li und 95 - 0 Äquivalent-% eines oder mehrerer der anderen Kationen vor. Wichtig ist, daß pro 100 g vorzubehandelnder Faser 0,02 - 5 g, bevorzugt 0,1 - 2 g Li-Kationen enthaltende Netz- bzw. Dispergiemittel in der Vorbehandlungsflotte vorliegen.

In einer weiteren Variante können Li-haltige (I) bzw. (II) auch in der Vorbehandlungsflotte aus nicht Li-haltigen Netz- bzw. Dispergiemitteln und zugesetzten Li-Verbindungen aus der Gruppe von LiOH, anorganischen und organischen Li-Salzen gebildet werden.

EP 0 685 589 A2

Des weiteren können der Vorbehandlungsflotte noch übliche nicht-ionische Komponente (III) zugesetzt werden, wie z.B.

1. Alkoxylierte C₈-C₂₀-Fettalkohole mit 2 bis 12 Ethylenoxid (EO)- bzw. Propylenoxid (PO)-Einheiten,
2. Alkoxylierte C₇-C₂₀-Alkylphenole mit 2 bis 12 EO bzw. PO sowie
3. ε-Caprolactam,
4. Polyvinylpyrrolidone.

Die erfindungsgemäßen Vorbehandlungsflotten enthalten die Alkalisalze von (I) und (II) in einer Gesamtmenge von 0,2 - 20 g/l, bevorzugt 0,5 - 10 g/l, wobei eines oder mehrere Netzmittel (I) oder eines oder mehrere Dispergiemittel (II) oder Gemische (I) und (II) eingesetzt werden. Die Alkalisalze liegen im angegebenen Umfang mindestens teilweise als Li-Salze vor. Falls ein anderes Kation neben Li⁺ vorliegt, ist dies bevorzugt Na⁺.

Das erfindungsgemäße Vorbehandlungsverfahren kann in Form des Ausziehverfahrens oder in Form des Foulard-Verfahrens durchgeführt werden. Als Temperaturbereich kommt der von 20°C - 110°C in Frage, wobei das Abkochen als Vorbehandlung bevorzugt im oberen Teil dieses Bereiches, nämlich von 70 - 98°C, durchgeführt wird, während Waschen und Bleichen im gesamten Temperaturbereich ausgeführt werden können. Die Dauer der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist abhängig vom Grad der Verfärbung bzw. Verschmutzung und ist für den Fachmann klar erkennbar.

Die erfindungsgemäße Form der Vorbehandlung als Bleiche wird so durchgeführt, daß der Flotte als Bleichmittel ein Hypochlorit, Wasserstoffperoxid, ein anderes Peroxid, eine Per-Verbindung, Ozon oder mehrere von ihnen getrennt oder gleichzeitig zugesetzt werden. Bevorzugt wird Hypochlorit, Wasserstoffperoxid, Peroxid oder eine Per-Verbindung, in besonders bevorzugter Form Wasserstoffperoxid, ein Peroxid oder eine Per-Verbindung zugesetzt. Bei der erfindungsgemäßen Durchführung der Vorbehandlung in Form der Bleiche kann das anionische Netz- bzw. Dispergiemittel (I) bzw. (II) vor oder während des Bleichens eingesetzt werden.

Das Netz- bzw. Dispergiemittel (I) bzw. (II) kann auch in der Vorbehandlungsflotte aus nicht Li-haltigem (I) bzw. (II) und zugesetzter Lithium-Verbindung aus der Gruppe von LiOH, anorganischen oder organischen Li-Salzen gebildet werden.

Für den Fall der Verwendung von Wasserstoffperoxid, anderen Peroxiden oder Per-Verbindungen ist es günstig, Bleichstabilisatoren einzusetzen. Als Bleichstabilisatoren kommen beispielsweise folgende Verbindungsklassen in Frage:

- Phosphorverbindungen, wie Tripolyphosphate, Ortho-phosphate, Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure,
- Magnesium-Salze von Aminopolycarbonsäuren,
- Ethylendiamin-tetraessigsäure und deren Salze,
- Polyacrylsäuren und deren Derivate sowie
- Gluconsäure.

Die Stabilisatoren enthalten vielfach Mischungen der oben aufgeführten Wirkstoffe, wie beispielsweise:

- Gluconsäure und Natriumpyrophosphat,
- Polyacrylsäureamid, Hexamethaphosphat und Ortho-Phosphat,
- Gluconsäure-natriumsalz und Ethylendiamin-tetraessigsäure-natriumsalz,
- Ethylendiamin-tetraessigsäure und Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure oder
- Gluconsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure und Ethylendiamintetraessigsäure.

Grundsätzlich können zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Vorbehandlungsflotte die genannten Netzmittel (I), Dispergiemittel (II) und gegebenenfalls nicht-ionische Komponenten (III) sowohl einzeln als auch in beliebigem Gemisch untereinander eingesetzt werden. Für den Fall der Verwendung eines Bleichstabilisators wird dieser jedoch stets separat zugesetzt; auf den Einsatz eines Bleichstabilisators kann auch verzichtet werden.

Zur Bleiche von beispielsweise Rohbaumwolle werden heute im wesentlichen zwei Bleichmethoden eingesetzt:

a) die Bleiche von Rohbaumwolle mit chlorhaltigen Bleichchemikalien. Mittels dieses Bleichprozesses ist ein sehr hoher Weißgrad und ein sehr guter Warengriff erreichbar. Wegen der hohen Umweltbelastung mit chlorhaltigen Baumwollabbauprodukten ist dieses Verfahren aus Umweltschutzgründen stark kritisiert worden.

b) die Bleiche von Rohbaumwolle mittels Peroxiden, hauptsächlich mittels Wasserstoffperoxid. Eine charakteristische Bleichrezeptur für Rohbaumwolle im Ausziehverfahren ist die folgende:

- 4 ml/l H₂O₂ (30 %ig)
- 2,5 ml/l NaOH, (32 Gew.-%)
- 4 g/l Stabilisator zur Stabilisierung von H₂O₂

EP 0 685 589 A2

0,1 - 1 g/l eines nicht Li-haltigen Netz-/Dispergiermittels und
0,1 - 2 ml/l Entschäumer.

Die genannte H₂O₂-Bleichflotte wird erfindungsgemäß durch Li-haltiges (I) bzw. (II) ergänzt. Hierbei wird
Überraschenerweise auch bei Abwesenheit üblicher Weichmacher eine deutliche Verbesserung des Waren-
griffs beobachtet.

Es ist weiterhin überraschend, daß durch Zugabe der Li-Salze von (I) bzw. (II) zum Bleichbad die im
folgenden Veredlungsschritt durchgeführte Färbungen mit Reaktiv-, Substantiv-, Küpen-, Naphthol- und
Schwefelfarbstoffen gleichmäßigere und zusätzlich tiefere Einfärbungen ergeben. Weiterhin ist die so ge-
nannte Wiederbenetzbarkeit des behandelten Materials verbessert. Die erfindungsgemäße Vorbehandlung
mit Li-haltigen (I) bzw. (II) verringert offensichtlich wachstumsbedingte Materialunterschiede und ebenso
mechanisch bedingte Materialunterschiede, wie sie beispielsweise bei textilen Schmirgelprozessen eintre-
ten, so daß die obengenannten Vergleichsmäßigungen und daraus resultierenden textilen Verbesserungen
eintreten.

Folgende Einsatzgebiete der erfindungsgemäßen Vorbehandlung seien besonders herausgestellt:

1. Einsatz von Li-haltigen (I) bzw. (II) als Zusatzchemikalien für die Peroxid-Bleiche im Ausziehverfahren
aus langer und kurzer Flotte und im Bleichverfahren auf kontinuierlich und diskontinuierlich arbeitenden
Bleichaggregaten, wobei Baumwolle, Baumwolle/Leinen, Baumwolle/Viskose, Baumwolle/Modal, Visko-
se/Leinen, Baumwolle/Polyester, Baumwolle/Polyamid in Betracht kommen.
2. Einsatz von Li-haltigen (I) bzw. (II) als Zusatzchemikalien für die Peroxidbleiche in Kontinuierverfahren
unter atmosphärischen Bedingungen oder bei Raumtemperatur oder bei Kochtemperatur unter Hochtem-
peraturbedingungen, wobei die unter 1. aufgeführten Materialien veredelt werden.
3. Einsatz der Li-haltigen (I) bzw. (II) im Vorbehandlungsverfahren in Form des Ausziehverfahrens aus
langer und kurzer Flotte und auf kontinuierlich und diskontinuierlich arbeitenden Vorbehandlungsaggre-
gaten, wobei Baumwolle, Baumwolle/Leinen, Baumwolle/Regeneratcellulose, Regeneratcellulose/Leinen, Baum-
wolle/Polyester, Baumwolle/Polyamid bevorzugt in Betracht.
4. Einsatz der Li-haltigen (I) bzw. (II) zum Ausgleich morphologischer Materialunterschiede im Hinblick
auf nachfolgende textile Naßverarbeitungsprozesse, bevorzugt wiederum als Zusatzmittel in Peroxid-
bleichprozessen. Hierbei kommen Baumwolle, Baumwolle/Leinen, Baumwolle/Viskose, Baumwolle/Modal,
Viskose/Leinen bevorzugt in Betracht.

Beispiele

In den folgenden Beispielen wurden u.a. folgende Hilfsmittel eingesetzt (geschützte Warenzeichen der
Fa. Bayer AG; alle Angaben in Gew.-%):

- BAYSTABIL UBD®: 17 % Gluconsäure (z.T. als Na-Salz), 2 % MgO, 10 % Na-citrat, 71 % H₂O;
BAYSTABIL LF®: 4 % Na-gluconat, 3,5 % Phosphono-butanotetracarbonsäure, 5 % MgCl₂·6H₂O, 7 %
Nitrilotriessigsäure, Rest Wasser; BAYSTABIL DB: 32 % Na-gluconat, 7 % MgCl₂·6H₂O, 4,5 % Phospho-
nobutanotetracarbonsäure, Rest Wasser; ERKANTOL NR: 42,5 % C₈-C₁₂-Fettalkohol + 6 Ethylenoxid, 42,5
% C₆-C₈-Alkohol + 6 Propylenoxid + 15 % H₂O, LEVAPON TH flüssig: 36 % Na-C₁₂-C₁₈-alkylsulfonat,
19,5 % C₁₂-C₁₈-Fettalkohol + 3 Ethylenoxid, 10 % i-Propanol, 34,5 % H₂O; BAYSOLEX K: 8,5 % Na-
gluconat, 6 % Na-citrat, 19 % Na-C₁₂C₁₈-alkylsulfonat, Rest H₂O.

Beispiel 1

- 1 000 g Baumwolle/Leinen-Gewebe (Mischungsverhältnis 1:1) wurden in einem Imprägnierfoulard bei
23 °C durch eine Mischung, bestehend aus
10 ml/l BAYSTABIL UBD®,
75 ml/l Natronlauge 38 ° Bé (32 Gew.-%),
60 ml/l Wasserstoffperoxid, 35 %,
4 ml/l C₁₀-C₁₈-Fettalkohol + 6 Ethylenoxid (90 %ig in H₂O),
2 ml/l ERKANTOL NR®,
3 ml/l LEVAPON TH fl.® und
5 ml/l einer Hilfsmittelmischung A, bestehend aus
10,0 % Diisooctylphosphat, Li-Salz
9,0 % ε-Caprolactam
5,0 % 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, Na-Salz
10,0 % Methylidiglykol
12,0 % Propylenglykol

EP 0 685 589 A2

54,0 % Wasser
so imprägniert daß die Bleichflotte bei einer Flottenaufnahme von 70 % insgesamt 24 Stunden auf das Textilmaterial einwirkte.

Mit gleichem Erfolg können auch die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Mischungen als A eingesetzt werden:

Tabelle 1

Diisooctylphosphat, Li-Salz	-	10	5	-	10	-	5	5
p-Toluolsulfonsäure, Li-Salz	-	-	-	-	12	12	-	-
2-Phosphorobutan-1,2,4-tricarbonsäure, Na-Salz	1,5	1,5	1,5	-	2	2	1,5	1,5
Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensationsprodukt, Na-salz	4	4	3	-	-	-	3	-
Isododecylalkohol + 6 EO*	4	-	4	-	-	8	-	-
2-Ethylhexanol + 6 PO**	4	-	4	-	-	8	-	-
Dodecylsulfat, Li-Salz	-	-	-	15	-	-	-	-
Methyldiglykol	20	20	10	5	10	10	20	20
Propylenglykol	20	20	10	-	10	-	5	10
ε-Caprolactam	-	-	8	5	-	-	-	5
Wasser	46,5	44,5	54,5	75	56	60	65,5	58,5

*EO = Ethylenoxid-Einheit

** PO = Propylenoxid-Einheit

EP 0 685 589 A2

Anschließend wurde 2 x im Flottenverhältnis 1:10 bei 80 °C gespült und das Material getrocknet.

Beispiel 2

5 1 000 g Viskose/Leinen-Material (Mischungsverhältnis 1:1) wurden auf einem Jigger-Aggregat im Flottenverhältnis 1:8 insgesamt 60 min bei 95 °C mit einer Vorbehandlungsflotte behandelt, der 2 ml/l der erfindungsgemäßen Hilfsmittelmischung aus Beispiel 1 zugesetzt wurden.

Nach beendeter Behandlung wurde das Material 1 mal im Flottenverhältnis 1:10 gespült und getrocknet.
10 Anschließend wurde das Material im Klotz-Kaltverweil-Verfahren mit Reaktivfarbstoffen wie üblich gefärbt.

Beispiel 3

100 kg Baumwolle Single Jersey wurden auf einer Haspelkufe im Flottenverhältnis 20:1 mit einer Bleichflotte, bestehend aus

0,2 g/l $MgSO_4$

0,3 ml/l BAYSTABIL LF®

1,0 ml/l C_{12} - C_{18} -Fettalkohol + 5 Ethylenoxid

3,0 ml/l NaOH 38° Bé (32 Gew.-%)

20 6,0 ml/l H_2O_2 35 %

und 2,0 ml der erfindungsgemäßen Substanzmischung A

in 45 Minuten von 50 °C auf 95 °C aufgeheizt und anschließend 60 Minuten bei 95 °C behandelt.

Nach Ablassen der Bleichflotte wurde im Flottenverhältnis 1:20 2x gespült.

Beispiel 4

25 kg konfektioniertes Baumwollmaterial wurde in einem Paddel Färbeaggregat im Flottenverhältnis 30:1 mit einer Bleichflotte, bestehend aus

0,2 g/l $MgSO_4$

20 0,3 ml/l BAYSTABIL LF®

1,0 ml/l C_{12} - C_{18} -Fettalkohol + 5 Ethylenoxid

3,0 ml/l NaOH 38° Bé (32 Gew.-%)

5,0 ml/l H_2O_2 35 %

und 5,0 ml/l der erfindungsgemäßen Substanz A behandelt.

35 In 30 Minuten wurde von 25 °C auf 95 °C aufgeheizt und anschließend 20 Minuten bei 95 °C behandelt.

Die Behandlungsflotte wurde auf 50 °C abgekühlt, und anschließend wurde das Material 2 x im Flottenverhältnis 1:30 mit kaltem Wasser gespült.

Beispiel 5

40 100 kg Baumwoll-Maschenware wurden in einer kontinuierlich betriebenen Unterflottenbleiche mit folgender Bleichflotte behandelt:

0,15 g/l $MgSO_4$

5,00 ml/l BAYSTABIL DB®

45 0,50 ml/l Phosphonobutano-tetracarbonsäure, Na-Salz (50 %ig in H_2O)

10,00 ml/l Wasserglas 37° Bé, d = 1,39 g/ml (ca. 14 % NaOH, ca. 27 % SiO_2)

10,00 ml/l NaOH 38° Bé (32 Gew.-%)

28,50 ml/l H_2O_2 50 %

5,00 ml/l BAYSOLEX K®

50 10,00 ml/l der erfindungsgemäßen Substanz A.

Das im Flottenverhältnis 1:1 imprägnierte Material wurde 20 Minuten bei 100 °C gedämpft und anschließend 1 x bei 80 °C und 1 x bei 60 °C gespült.

Beispiel 6

55 500 kg Baumwoll-Gabardine-Webware wurden bei einer Flottenaufnahme von 100 % mit einer Bleichflotte im Klotz-Kaltverweil-Verfahren 24 Stunden behandelt. Die Bleichflotte hatte die folgende Zusammensetzung:

EP 0 685 589 A2

- 0,2 g/l $MgSO_4$
 5,0 ml/l BAYSTABIL LF®
 2,0 ml/l Phosphonobutano-tetracarbonsäure, Na-salz (50 %ig in H_2O)
 15,0 ml/l Wasserglas 37° B \acute{e} , d = 1,39 g/ml (ca. 14 % NaOH, ca. 27 % SiO_2)
 25,0 ml/l NaOH 38° B \acute{e} (32 Gew.-%)
 45,0 ml/l H_2O_2 35 %
 2,0 ml/l C_{10} - C_{18} -Fettalkohol + 6 Ethylenoxid (90 %ig in H_2O)
 5,0 g/l K_2SO_3
 10,0 ml/l der erfindungsgemäßen Substanz A

10

Beispiel 7

100 kg Baumwolle/Polyester Scherplüsch (Mischungsverhältnis 80:20) wurden bei einer Flottenaufnahme von 115 % bei 25 °C 24 Stunden mit folgender Bleichflotte behandelt:

- 0,2 g/l $MgSO_4$
 5,0 ml/l BAYSTABIL LF®
 2,0 ml/l Phosphonobutano-tetracarbonsäure, Na-salz (50 %ig in H_2O)
 15,0 ml/l Wasserglas 37° B \acute{e} , d = 1,39 g/ml (ca. 14 % NaOH, ca. 27 % SiO_2)
 25,0 ml/l NaOH 38° B \acute{e} (32 Gew.-%)
 45,0 ml/l H_2O_2 35 %
 2,0 ml/l C_{10} - C_{18} -Fettalkohol + 6 Ethylenoxid (90 %ig in H_2O)
 5,0 g/l K_2SO_3
 10,0 ml/l der erfindungsgemäßen Substanz A

25 Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbehandlung natürlicher Fasern pflanzlichen oder tierischen Ursprungs oder deren Gemischen mit synthetischen Fasern mit einer Vorbehandlungsflotte, die anionische Netz- bzw. Dispergiemittel enthält, wobei weiterhin Bleichmittel und/oder Bleichstabilisatoren und/oder nicht-ionische Komponenten für die Textilbehandlung anwesend oder abwesend sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Kationen der anionischen Netz- bzw. Dispergiemittel zu 5 - 100 Äquivalent-% Lithium und zu 95 - 0 Äquivalent-% eines oder mehrere aus der Gruppe von Na^+ , K^+ , Ammonium, Ca^{++} und Mg^{++} darstellen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den natürlichen Fasern um solche pflanzlichen Ursprungs, bevorzugt um Baumwolle bzw. Leinen handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Vorbehandlung das Abkochen oder das Bleichen, bevorzugt das Bleichen durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichmittel ein Hypochlorit, Wasserstoffperoxid, ein Peroxid, eine Per-Verbindung, Ozon oder mehrere von ihnen, bevorzugt Hypochlorit, Wasserstoffperoxid, ein Peroxid oder eine Per-Verbindung, besonders bevorzugt Wasserstoffperoxid eingesetzt wird (werden).
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das anionische Netz- bzw. Dispergiemittel ein Phosphat, Sulfat, Sulfonat, Carboxylat oder ein Gemisch mehrerer von ihnen ist.
6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das anionische Netz- bzw. Dispergiemittel vor oder während des Bleichens eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Li-haltige Netz- bzw. Dispergiemittel in der Vorbehandlungsflotte aus nicht Li-haltigen Netz- bzw. Dispergiemitteln und zugesetzten Li-Verbindungen aus der Gruppe von LiOH, anorganischen und organischen Li-Salzen gebildet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbehandlungsflotten Netz-(I) bzw. Dispergiemittel (II) in einer Gesamtmenge von 0,2-20 g/l, bevorzugt 0,5-10 g/l enthalten.

EP 0 685 589 A2

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß pro 100 g vorzubehandelnder Faser 0,02 - 5 g, bevorzugt 0,1 - 2 g Li-Kationen enthaltende Netz- bzw. Dispergiemittel eingesetzt werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 685 589 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:

08.10.1997 Patentblatt 1997/41

(51) Int. Cl.⁶: D06L 1/22

(43) Veröffentlichungstag A2:

06.12.1995 Patentblatt 1995/49

(21) Anmeldenummer: 95107500.1

(22) Anmeldetag: 17.05.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH DE FR GB IT LI PT

(30) Priorität: 30.05.1994 DE 4418833

(71) Anmelder: BAYER AG

51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

- Grütze, Joachim, Dr.
D-51519 Odenthal (DE)
- Riegels, Martin, Dr.
D-42799 Leichlingen (DE)
- Schulz, Rolf
D-65817 Eppstein (DE)

(54) Verfahren zur Vorbehandlung natürlicher Fasern

(57) Die Erfindung betrifft neue Li⁺-haltige Bleiche-reihilfsmittel und Vorbehandlungsmittel für die Bleiche und Vorbehandlung von Baumwolle, Cellulose, Regeneratcellulose und deren Mischungen untereinander und mit Synthesefasern, die das Ziel haben, der Ware nach dem Bleich- oder Vorbehandlungsvorgang einen weichen Warengriff zu geben, die vorbehandlungsbedingte Faserschädigung zu verringern, die nachfolgende Netzbarkeit und die Anfärbbarkeit mit Direkt-, Reaktiv-, Küpen-, Naphthol- und Schwefelfarbstoffen zu verbessern.

EP 0 685 589 A3

Printed by Rank Xerox (UK) Business Services
2.14.15/3.4

EP 0 685 589 A3

Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 7500

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	GB 954 736 A (COLGATE-PALMOLIVE COMP.) * Seite 3, Zeile 16 * * Seite 2, Zeile 13 - Seite 3, Zeile 47; Ansprüche *	1-4	D06L1/22
A	US 3 639 285 A (NIELSEN) * Spalte 1, Zeile 32; Ansprüche *	1	
			RECHERCHERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			D06L D06M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 30. Juli 1997	Prüfer Hellemans, W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst aus oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur	

EPO FORM 150 (2.12.1994) (P.01.01)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 2003CH007	FOR FURTHER ACTION	see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, Item 5 below.
International application No. PCT/IB2004/002689	International filing date (day/month/year) 13/08/2004	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 21/08/2003
Applicant CLARIANT INTERNATIONAL LTD		

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 3 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

- a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

☐ The international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).

- b. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box II).

3. ☐ Unity of invention is lacking (see Box III).

4. With regard to the title,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regards to the drawings,

- a. the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. _____

☐ as suggested by the applicant.

☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.

☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.

- b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract.

Form PCT/ISA/210 (first sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/IB2004/002689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D06M13/17 D06M13/292 D06M13/295 D06M13/256 D06M13/288
D06M13/207 D06M13/148 D06M11/155 D06M15/263 D06L1/12
D06L3/02 D06L3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D06M D06L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 696 661 A (CIBA GEIGY AG) 14 February 1996 (1996-02-14) page 2, line 1 - page 3, line 55 page 4, line 49 - page 8, line 1; claims page 9, line 18 - page 10, line 16; claims 15, 16	1-3, 10-12, 14
Y		15-17
Y	EP 1 305 469 B (CLARIANT INT LTD) 2 May 2003 (2003-05-02) cited in the application the whole document	15-17
X	EP 0 685 589 A (BAYER AG) 6 December 1995 (1995-12-06) examples	1, 14
X	US 5 698 507 A (GORLIN PHILIP A ET AL) 16 December 1997 (1997-12-16) column 2, line 49 - column 3, line 6	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November 2004

Date of mailing of the international search report

18/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Köegler-Hoffmann, S

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB2004/002689

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0696661	A	14-02-1996	BR 9503609 A	09-04-1996
			DE 59510431 D1	28-11-2002
			EP 0696661 A1	14-02-1996
			ES 2182880 T3	16-03-2003
			JP 8081696 A	26-03-1996
			US 6200948 B1	13-03-2001
EP 1305469	B	02-05-2003	WO 0146518 A2	28-06-2001
			AT 279568 T	15-10-2004
			AU 1878301 A	13-09-2001
			BR 0016562 A	10-09-2002
			EP 1305469 A2	02-05-2003
			MX PA02006085 A	28-01-2003
			CN 1413277 T	23-04-2003
			US 2002007515 A1	24-01-2002
EP 0685589	A	06-12-1995	DE 4418833 A1	07-12-1995
			EP 0685589 A2	06-12-1995
			JP 8060533 A	05-03-1996
US 5698507	A	16-12-1997	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2004)

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

see form PCT/ISA/220

PCT

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY
(PCT Rule 43bis.1)Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 belowInternational application No.
PCT/IB2004/002689International filing date (day/month/year)
13.08.2004Priority date (day/month/year)
21.08.2003International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
D06M13/17, D06M13/292, D06M13/295, D06M13/256, D06M13/288, D06M13/207, D06M13/148, D06M11/155,Applicant
CLARIANT INTERNATIONAL LTD

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
☒ Box No. II Priority
☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
☐ Box No. IV Lack of unity of invention
☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
☐ Box No. VI Certain documents cited
☐ Box No. VII Certain defects in the international application
☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for International preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA"). However, this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 86.1b/s(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of three months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office
D-80298 Munich
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Authorized Officer

Koegler-Hoffmann, S

Telephone No. +49 89 2399-8611



Form PCT/ISA/237 (Cover Sheet) (January 2004)